Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/022662

International filing date: 09 December 2005 (09.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2005-016760

Filing date: 25 January 2005 (25.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 19 January 2006 (19.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 16.12.2005 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2005年 1月25日

出 願 番 号 Application Number:

特願2005-016760

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

JP2005-016760

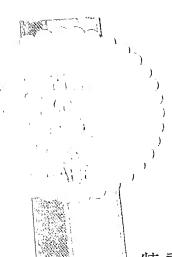
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

人

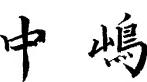
株式会社日鉱マテリアルズ

Applicant(s):

出



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年10月11日





ページ: 1/E

【書類名】 特許願 【整理番号】 AY160120E1 【あて先】 特許庁長官 殿 【国際特許分類】 C23C 22/63 【発明者】 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリア ルズ磯原工場内 【氏名】 土田 克之 【発明者】 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリア ルズ磯原工場内 【氏名】 小林 弘典 【発明者】 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリア ルズ磯原工場内 【氏名】 熊谷 正志 【特許出願人】 【識別番号】 591007860 【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ 【代理人】 【識別番号】 100116713 【弁理士】 【氏名又は名称】 酒井 正己 【選任した代理人】 【識別番号】 100094709 【弁理士】 【氏名又は名称】 加々美 紀雄 【電話番号】 03-3586-8854 【連絡先】 担当 【選任した代理人】 【識別番号】 100117145 【弁理士】 【氏名又は名称】 小松 純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

【包括委任状番号】

【納付金額】

【提出物件の目録】

【物件名】 【物件名】

【物件名】

【物件名】

165251

16,000円

明細書 1

要約書 1

0101216

図面 1

特許請求の範囲 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物に水を付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で記載される特定骨格を有する化合物を添加剤として含むことを特徴とする銅電解液。

【化1】

$$\left(\begin{array}{cc} CH_2 - CH \\ OH \end{array}\right)_n A \tag{1}$$

(一般式(1)中、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

【請求項2】

前記特定骨格を有する化合物のエポキシ化合物残基Aが、線状エーテル結合を有することを特徴とする請求項1記載の銅電解液。

【請求項3】

前記特定骨格を有する化合物が下記化学式(2)~(9)で表される化合物のいずれか を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の銅電解液。

化2

【化3】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
CH-OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
OH
\end{array}$$
(3)

【化4】

【化5】

【化6】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
CH_3-CH_2-C-CH_2-OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
OH
\end{array}$$
(6)

【化7】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_{2}-O-CH_{2}-CH-CH_{2}-OH \\
CH_{3}-CH_{2}-C-CH_{2}-O-CH_{2}-CH-CH_{2}-OH \\
& OH \\
CH_{2}-O-CH_{2}-CH-CH_{2}-OH \\
OH
\end{array}$$
(7)

【化8】

(n:1~22の整数)

【化9】

(n:1~3の整数)

【請求項4】

前記銅電解液が有機硫黄化合物を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の銅電解液。

【請求項5】

前記有機硫黄化合物が下記一般式(10)又は(11)で表される化合物であることを 特徴とする請求項4記載の銅電解液。

$$X - R^{1} - (S)_{n} - R^{2} - Y$$
 (10)
 $R^{4} - S - R^{3} - SO_{3}Z$ (11)

(一般式(10)、(11)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は炭素数 $1\sim8$ のアルキレン基であり、 R^4 は、水素、

【化10】

$$H_3C-CH_2-O-C-$$
 , H_2N $C-$

からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、Zは水素、またはアルカリ金属であり、nは2または3である。)

【請求項6】

請求項 $1 \sim 5$ のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造されることを特徴とする電解銅箔。

【請求項7】

請求項6記載の電解銅箔を用いてなることを特徴とする銅張積層板。

【請求項8】

請求項1~5のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造されことを特徴とするプリント配線板。

【請求項9】

請求項8記載のプリント配線板が2層フレキシブル基板からなることを特徴とするプリント配線板。

【書類名】明細書

【発明の名称】特定骨格を有する化合物を添加剤として含む銅電解液並びにそれにより製造される電解銅箔

【技術分野】

[0001]

本発明は、電解銅箔および2層フレキシブル基板等のプリント配線板の製造に用いる銅電解液、特にファインパターン化が可能であり、伸びと抗張力に優れた電解銅箔および2層フレキシブル基板の製造に用いる銅電解液に関する。

【背景技術】

[0002]

一般に、電解銅箔を製造するには、表面を研磨した回転する金属製陰極ドラムと、該陰極ドラムのほぼ下半分の位置に配置した該陰極ドラムの周囲を囲む不溶性金属アノード(陽極)を使用し、前記陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流動させるとともに、これらの間に電位を与えて陰極ドラム上に銅を電着させ、所定厚みになったところで該陰極ドラムから電着した銅を引き剥がして連続的に銅箔を製造する。

このようにして得た銅箔は一般的に生箔と言われているが、その後いくつかの表面処理 を施してプリント配線板等に使用されている。

[0003]

従来の銅箔製造装置の概要を図1に示す。この電解銅箔装置は、電解液を収容する電解槽の中に、陰極ドラムが設置されている。この陰極ドラム1は電解液中に部分的(ほぼ下半分)に浸漬された状態で回転するようになっている。

この陰極ドラム1の外周下半分を取り囲むように、不溶性アノード(陽極) 2が設けられている。この陰極ドラム1とアノード2の間は一定の間隙3があり、この間を電解液が流動するようになっている。図1の装置には2枚のアノード板が配置されている。

[0004]

この図1では、下方から電解液が供給され、この電解液は陰極ドラム1とアノード2の間隙3を通り、アノード2の上縁から溢流し、さらにこの電解液は循環するように構成されている。陰極ドラム1とアノード2の間には整流器を介して、両者の間に所定の電圧が維持できるようになっている。

陰極ドラム1が回転するにつれ、電解液から電着した銅は厚みを増大し、ある厚み以上になったところで、この生箔4を剥離し、連続的に巻き取っていく。このようにして製造された生箔は、陰極ドラム1とアノード2の間の距離、供給される電解液の流速あるいは供給する電気量により厚みを調整する。

[0005]

このような電解銅箔製造装置によって製造される銅箔は、陰極ドラムと接触する面は鏡面となるが、反対側の面は凸凹のある粗面となる。通常の電解では、この粗面の凸凹が激しく、エッチング時にアンダーカットが発生し易く、ファインパターン化が困難であるという問題を有している。

[0006]

一方、最近ではプリント配線板の高密度化に伴い、回路幅の狭小化、多層化に伴いファインパターン化が可能である銅箔が要求されるようになってきた。このファインパターン化のためには、エッチング速度と均一溶解性を持つ銅箔、すなわちエッチング特性に優れた銅箔が必要である。

他方、プリント配線板用銅箔に求められる性能は、常温における伸びだけでなく、熱応力によるクラック防止のための伸び特性、さらにはプリント配線板の寸法安定性のために高い引張り強さが求められている。

[0007]

ところが、上記のような粗面の凸凹が激しい銅箔は、上記のようにファインパターン化には全く適合しないという問題を有している。このようなことから粗面のロープロファイル化が検討されている。一般に、このロープロファイル化のためには、膠やチオ尿素を電

2/

解液に多量添加することによって達成できることが知られている。

しかし、このような添加剤は、伸び率が急激に低下し、プリント配線板用銅箔としての 性能を大きく低下させてしまうという問題を有している。

[0008]

また、フレキシブル配線板を作製するために用いる基板として、2層フレキシブル基板が注目されている。2層フレキシブル基板は絶縁体フィルム上に接着剤を用いることなく直接銅導体層を設けたもので、基板自体の厚さを薄くすることができる上に、被着させる銅導体層の厚さも任意の厚さに調整することができるという利点を有する。このような2層フレキシブル基板を製造する場合は、絶縁体フィルム上に乾式めっき法で下地金属層を形成して、その上に電気銅めっきを行うのが一般的である。しかし、このようにして得られた下地金属層にはピンホールが多数発生し、絶縁フィルム露出部が生じ、薄膜の銅導体層を設けた場合は、ピンホールによる露出部分を埋めることができず、銅導体層表面にもピンホールが生じ、配線欠陥を生じる原因となっていた。この問題を解決する方法として、たとえば特許文献1に、絶縁体フィルム上に下地金属層を乾式めっき法により作製し、次に下地金属層上に1次電気銅めっき被膜を形成した後、アルカリ溶液処理を施し、しかる後無電解銅めっき被膜層を被着させ、最後に2次電気銅めっき被膜層を形成する2層フレキシブル基板の製造方法が記載されている。しかしこの方法では工程が複雑となる。

【特許文献1】特開平10-193505号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

本発明は、陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側 (光沢面の反対側)の表面 粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得ること、特にファインパターン化が可能であ り、さらに伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることを課題とする。

また、2層フレキシブル基板に均一にピンホールなく銅めっき可能な銅電解液を得ることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

[0010]

本発明者らは、ロープロファイル化が可能である最適な添加剤を電解液に添加することにより、ファインパターン化が可能であり、伸びと抗張力に優れた電解銅箔、および均一なピンホールのない銅めっきを有する2層フレキシブル基板を得ることができるとの知見を得た。

[0011]

本発明者らはこの知見に基づいて、陰極ドラムとアノードとの間に銅電解液を流して陰極ドラム上に銅を電着させ、電着した銅箔を該陰極ドラムから剥離して連続的に銅箔を製造する電解銅箔製造方法において、特定骨格を有する化合物を含有する銅電解液を用いて電解することにより、ファインパターン化が可能であり、伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることができることを見いだし本発明に至った。また、2層フレキシブル基板の製造方法において、ニッケル、ニッケル合金、クロム、コバルト、コバルト合金、銅、銅合金からなる群から選ばれた少なくとも1種類を用いて乾式めっき法で絶縁体フィルム上に下地金属層を形成した後、特定骨格を有する化合物を含有する銅電解液を用いてめっきすることにより均一なピンホールのない銅めっき層を有する2層フレキシブル基板を得ることができることを見出した。

[0012]

すなわち、本発明は以下の構成よりなる。

(1) 1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物に水を付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で記載される特定骨格を有する化合物を添加剤として含むことを特徴とする銅電解液。

[0013]

【化11】

$$\left(\begin{array}{ccc} CH_2 - CH \\ OH \end{array}\right)_n A \qquad (1)$$

(一般式(1)中、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。)

[0014]

(2) 前記特定骨格を有する化合物のエポキシ化合物残基Aが、線状エーテル結合を有することを特徴とする前記(1)記載の銅電解液。

[0015]

(3) 前記特定骨格を有する化合物が下記化学式(2)~(9) で表される化合物のいずれかを含有することを特徴とする前記(1)又は(2) 記載の銅電解液。

【0016】 【化12】

【0017】 【化13】

$$\begin{array}{c} OH \\ CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\ CH-OH \\ CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\ OH \\ \end{array} \tag{3}$$

【0018】 【化14】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
CH-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
| OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
OH \\
OH
\end{array}$$

[0019]

【化15】

$$CH_2-CH-CH_2-O-(CH_2-CH-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-O-)_nCH_2-CH-CH_2$$
 OH OH OH OH OH OH OH OH (5) CH2 (5) (n:1~5の整数)

【0020】 【化16】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_{2}-O-CH_{2}-CH-CH_{2}-OH \\
CH_{3}-CH_{2}-C-CH_{2}-OH \\
CH_{2}-O-CH_{2}-CH-CH_{2}-OH \\
OH
\end{array}$$
(6)

【0021】 【化17】

【0022】 【化18】

(n:1~22の整数)

【0023】 【化19】

(n:1~3の整数)

[0024]

(4) 前記銅電解液が有機硫黄化合物を含有することを特徴とする前記(1)~(3)の 出証特2005-3084876 いずれか一項に記載の銅電解液。

(5) 前記有機硫黄化合物が下記一般式 (10) 又は (11) で表される化合物であることを特徴とする前記 (4) 記載の銅電解液。

$$X - R^{1} - (S)_{n} - R^{2} - Y$$
 (10)
 $R^{4} - S - R^{3} - SO_{3}Z$ (11)

(一般式(10)、(11)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は炭素数 $1\sim8$ のアルキレン基であり、 R^4 は、水素、

·【化20】

$$\begin{array}{c|c} & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\$$

$$H_3C-CH_2-O-\overset{\$}{C}-$$
 , H_2N

からなる一群から選ばれるものであり、Xは水素、スルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基またはアンモニウム塩基からなる一群から選ばれるものであり、Yはスルホン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸またはホスホン酸のアルカリ金属塩基からなる一群から選ばれるものであり、Zは水素、またはアルカリ金属であり、nは2または3である。)

[0025]

- (6) 前記(1) \sim (5) のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造されることを特徴とする電解銅箔。
- (7)前記(6)記載の電解銅箔を用いてなることを特徴とする銅張積層板。
- (8) 前記 (1) \sim (5) のいずれか一項に記載の銅電解液を用いて製造されることを特徴とするプリント配線板。
- (9)前記(8)記載のプリント配線板が2層フレキシブル基板であることを特徴とする プリント配線板。

【発明の効果】

[0026]

本発明の特定骨格を有する化合物、更には有機硫黄化合物を添加した銅電解液は、得られる電解銅箔および2層フレキシブル基板のロープロファイル化に極めて有効であり、銅箔ではまた伸び特性を有効に維持でき、さらには高い引張り強さも同様に得られるという優れた特性が確認できる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0027]

本発明においては、電解液中に、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物に水を付加反応させることにより得られる上記一般式(1)で表される特定骨格を有する化合物を含むことが重要である。

上記一般式(1)で表される特定骨格を有する化合物は、下記反応式で表される付加反応により合成される。すなわち、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物と水を混合し、 $50\sim100$ で $10分\sim48$ 時間程度反応させることにより製造することができる。

[0028]

【化21】

$$\begin{pmatrix} CH_2-CH-A \\ O \end{pmatrix} + nH_2O$$

$$\begin{pmatrix} CH_2-CH-A \\ OH & OH \end{pmatrix}$$

(上記式中、Aはエポキシ残基を、nは1以上の整数を表す。)

[0029]

特定骨格を有する化合物としては、エポキシ化合物残基Aに線状エーテル結合を有する化合物が好ましい。エポキシ化合物残基Aが線状エーテル結合を有する化合物としては、下記式 $(2) \sim (9)$ の構造式を持つ化合物が好ましく、式 $(2) \sim (9)$ におけるエポキシ化合物残基Aは以下のとおりである。

【0030】 【化22】

[0031]

【化23】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
CH-OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
OH
\end{array}$$
(3)

【0032】 【化24】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
CH-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
| OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
OH \\
OH
\end{array}$$

[0033]

【化25】

(n:1~5の整数)

【0034】 【化26】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
CH_3-CH_2-C-CH_2-OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
OH
\end{array}$$
(6)

A;
$$CH_2-O-CH_2-$$

 $CH_3-CH_2-C-CH_2-OH$
 CH_2-O-CH_2-

[0035]

【化27】

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
CH_3-CH_2-C-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
OH \\
CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-OH \\
OH
\end{array}$$
(7)

A;
$$CH_2-O-CH_2 CH_3-CH_2-C-CH_2-O-CH_2 CH_2-O-CH_2-$$

【0036】 【化28】

A; $-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O-)_nCH_2-$

(n:1~22の整数)

【0037】 【化29】

A;
$$-CH_2-O-(CH-CH_2-O-)_nCH_2-CH_3$$

(n:1~3の整数)

[0038]

また、上記銅電解液にさらに有機硫黄化合物を添加することが好ましい。有機硫黄化合物は上記一般式(10)又は(11)の構造式を持つ化合物であることが好ましい。

上記一般式(10)で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙げられ、好ましく用いられる。

$$H_2$$
 O₃ $P-(CH_2)_3 - S-S-(CH_2)_3 - PO_3$ H_2 HO_3 $S-(CH_2)_4 - S-S-(CH_2)_4 - SO_3$ H NaO_3 $S-(CH_2)_3 - S-S-(CH_2)_3 - SO_3$ $NaHO_3$ $S-(CH_2)_2 - S-S-(CH_2)_2 - SO_3$ H

$$C H_3 - S - S - C H_2 - S O_3 H$$
 $N a O_3 S - (C H_2)_3 - S - S - S - (C H_2)_3 - S O_3 N a$
 $(C H_3)_2 C H - S - S - (C H_2)_2 - S O_3 H$
 $[0 0 3 9]$

また、上記一般式(11)で表される有機硫黄化合物としては、例えば以下のものが挙 げられ、好ましく用いられる。

【化30】

$$HS-CH_{2}CH_{2}CH_{2}-SO_{3}N$$
 a
 $HS-CH_{2}CH_{2}-SO_{3}N$ a
 $N = S - CH_{2}CH_{2}-SO_{3}N$ a
 $N = S - CH_{2}CH_{2}-SO_{3}N$ a
 $N = S - CH_{2}CH_{2}-SO_{3}N$ a

$$H_3C$$
 S
 $N-C-S-CH_2CH_2CH_2-SO_3N$ a

 H_3C
 S
 $H_3C-CH_2-O-C-S-CH_2CH_2CH_2-SO_3K$
 NH
 $H_2N-C-S-CH_2CH_2CH_2-SO_3H$

[0040]

銅電解液中の上記特定骨格を有する化合物と有機硫黄化合物の比は重量比で $1:50\sim100:1$ が好ましく、さらに好ましくは $1:10\sim50:1$ である。特定骨格を有する化合物の銅電解液中の濃度は $1\sim1000$ p p mが好ましい。

銅電解液中には、添加剤として上記特定骨格を有する化合物及び有機硫黄化合物の他に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル化合物、ポリエチレンイミン、フェナジン染料、膠、セルロース等の公知の添加剤を添加してもよい。

[0041]

また、本発明の電解銅箔を積層して得られる銅張積層板は、伸びと抗張力に優れた銅張 積層板となる。

【実施例】

[0042]

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

特定骨格を有する化合物の合成例1

下記化学式で表されるエポキシ化合物(ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-521)10.0g(エポキシ基0.0544mol)と純水40.0gを三口フラスコに投入し、ドライアイスーメタノールを冷却媒体とする冷却管を使用して、85℃で24時間反応を行い、以下の化合物(上記(5)式(n=3)の化合物)を得た。

[0043]

【化31】

【0044】 【化32】

[0045]

得られた化合物の 1 3 2 3 2 3 2 2 3 2 3 2 2 3 2 3 2 2 2 2 2 3 2

[0046]

特定骨格を有する化合物の合成例2~6

特定骨格を有する化合物の合成例1で用いたエポキシ樹脂、ナガセ化成工業(株)製デナコールEX-521の代わりに、以下の化合物を用いた以外は合成例1と同様にして以下の特定骨格を有する化合物を合成した。

合成例2:上記(5)式(n=1)の化合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-421)

合成例3:上記(2)式の化合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-614B)

合成例4:上記(8)式(n≒13)の化合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-841)

合成例5:上記(3)、(4)式の化合物の混合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-313)

合成例 6:上記 (9)式 (n ≒ 3) の化合物

(原料のエポキシ樹脂:ナガセ化成工業(株)製、デナコールEX-920)

[0047]

実施例1~13及び比較例1~2

図1に示すような電解銅箔製造装置を使用して35 μ mの電解銅箔を製造した。電解液組成は次の通りであり、添加剤の添加量は表1記載の通りである。

Cu: 90 g/LH₂ SO₄: 80 g/L

C1: 60ppm 液温: 55~57℃

添加剤A:ビス(3-スルフォプロピル)ジスルファイド2ナトリウム

(RASCHIG社製 SPS)

添加剤B:3 ーメルカプトー1 ープロパンスルフォン酸ナトリウム塩

(RASCHIG社製 MPS)

添加剤 C:上記合成例で得られた特定骨格を有する化合物

C1:合成例1の化合物C2:合成例2の化合物C3:合成例3の化合物C4:合成例4の化合物

C5:合成例5の化合物

C6:合成例6の化合物

得られた電解銅箔の表面粗さR z (μ m) を J I S B 0601に準じて、常温伸び (%)、常温抗張力 (k g f / m m 2) を I P C - T M 650に準じて測定した。結果を表 1 に示す。

[0048]

【表1】

	添加剤	添加剤	添加剤C						Rz	常温	常温
	Α	В	(ppm)						$(\mu\mathrm{m})$	伸び	抗張力
	(ppm)	(ppm)	C 1	C 2	СЗ	C 4	C 5	C 6		(%)	(kgf/mm²)
実施例 1	50	0	50	0	0	0	0	0	1. 70	6. 20	58. 1
実施例2	50	0	0	50	0	0	0	0	1. 68	5. 40	55. 5
実施例3	50	0	0	0	50	0	0	0	1. 55	6. 11	59. 2
実施例 4	50	0	0	0	0	50	0	0	1. 72	5. 50	62.0
実施例5	50	0	0	0	0	0	50	0	1. 85	5. 20	52.0
実施例 6	50	0	0	0	0	0	0	50	1. 95	6. 03	58. 6
実施例7	0	50	50	0	0	0	0	0	1.68	6. 10	57. 5
実施例8	0	50	0	50	0	0	0	0	1. 65	5. 52	55. 5
実施例 9	0	50	0	0	50	0	0	0	1. 58	6. 10	61.0
実施例10	0	50	0	0	0	50	0	0	1. 90	5. 35	62. 5
実施例11	0	50	0	0	0	0	50	0	1.80	5. 25	51.5
実施例12	0	50	0	0	0	0	0	50	1. 92	6. 13	59. 2
実施例13	0	0	50	0	0	0	0	0	2. 20	5. 10	72. 0
比較例 1	0	0	0	0	0	0	0	0	5. 80	8. 90	37. 9
比較例2	100	0	0	0	0	0	0	0	5. 30	0. 21	10. 3

[0049]

[0050]

実施例14~19及び比較例3~4

以下のめっき条件でポリイミドフィルムに電気めっきを行い、約9 μ mの銅被膜を作製した。添加剤の添加量は表2記載の通りである。

液容量: 約800ml

アノード: 鉛電極

カソード:ポリイミドフィルムを巻きつけた回転電極

ポリイミドフィルム: 3 7. 5 μ m厚のカプトンE (デュポン製) 上にN i C r を 1 0 n m + C u を 2 0 0 0 Åスパッタ成膜したもの。

めっき温度:50℃ 電流時間:1220As

電流密度:5→10→20→30A/dm²と変化

流速: 190r.p.m.

Cu: 70 g/L $H_2 SO_4 : 60 g/L$ Cl: 75 ppm

添加剤A:ビス(3-スルフォプロピル)ジスルファイド2ナトリウム

(RASCHIG社製 SPS)

添加剤C:上記合成例で得られた特定骨格を有する化合物

C1:合成例1の化合物 C2:合成例2の化合物 C3:合成例3の化合物 C4:合成例4の化合物 C5:合成例5の化合物

C6:合成例6の化合物

得られた 2 層フレキシブル基板の表面粗さ R z (μ m) (十点平均粗さ)、及び表面粗さ R a (μ m) (算術平均粗さ)を J I S B 0 6 0 1 に準じて測定した。また、めっき表面に欠陥が見られるかどうか、光学顕微鏡および S E M により観察した。結果を表 2 に示す。

[0051]

【表 2 】

	添加剤A	添加剤C(ppm)						Rz	欠陥	性状	Ra
	(ppm)	C1	C2	СЗ	C4	C5	C6	(μ m)			(μ m)
実施例14	50	50	0	0	0	0	0	1.78	無	半光沢	0.19
実施例15	50	0	50	0	0	0	0	1.69	無	半光沢	0.17
実施例16	50	0	0	50	0	0	0	2.18	無	半光沢	0.31
実施例17	50	0	0	0	50	0	0	1.73	無	半光沢	0.19
実施例18	50	0	0	0	0	50	0	1.80	無	半光沢	0.20
実施例19	50	0	0	0	0	0	50	1.63	無	半光沢	0.15
比較例3	50	0	0	0	0	0	0	6.63	有	無光沢	1.02
比較例4	0	0	0	0	0	0	0	7.32	有	無光沢	1.10

[0052]

上記表 2 に示す通り、本発明の特定骨格を有する化合物を添加した実施例 1 4 \sim 1 9 については、半光沢を示し、表面粗さ R z が 1 . 6 3 \sim 2 . 1 8 μ m 、 R a が 0 . 1 5 \sim 0 . 3 1 μ m の範囲にあり、欠陥が見られないことによりファインパターン化に適したものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

[0053]

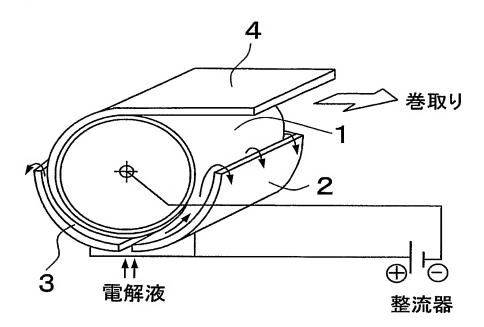
- 【図1】電解銅箔製造装置の一例を示す図である。
- 【図2】特定骨格を有する化合物の合成例1で得られた化合物の $^{1/3}$ C-NMRスペクトルである。
- 【図3】特定骨格を有する化合物の合成例1で用いたエポキシ化合物(ナガセ化成工業 (株) 製デナコールEX-521)の 13 C-NMRスペクトルである。

【符号の説明】

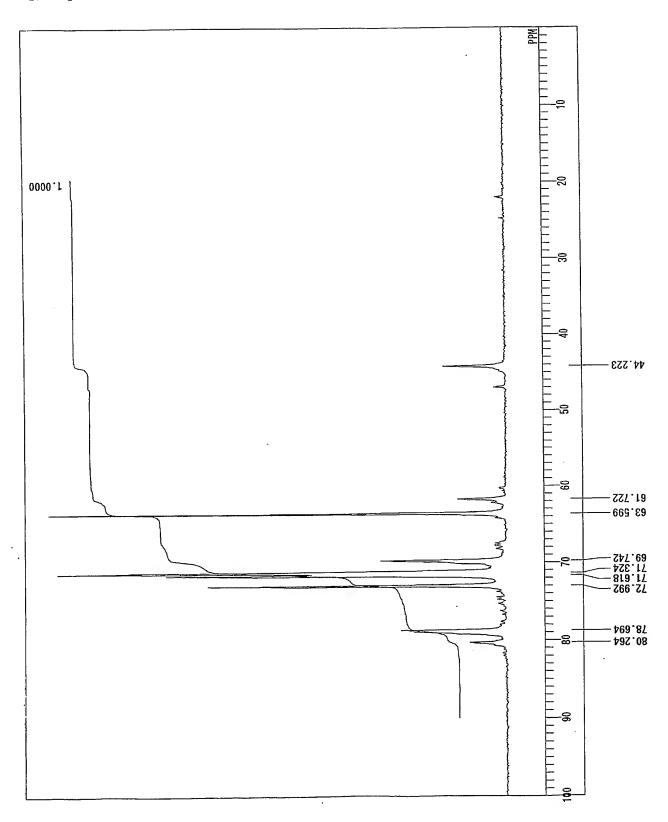
[0054]

- 1 陰極ドラム
- 2 アノード
- 3 間隙
- 4 生箔

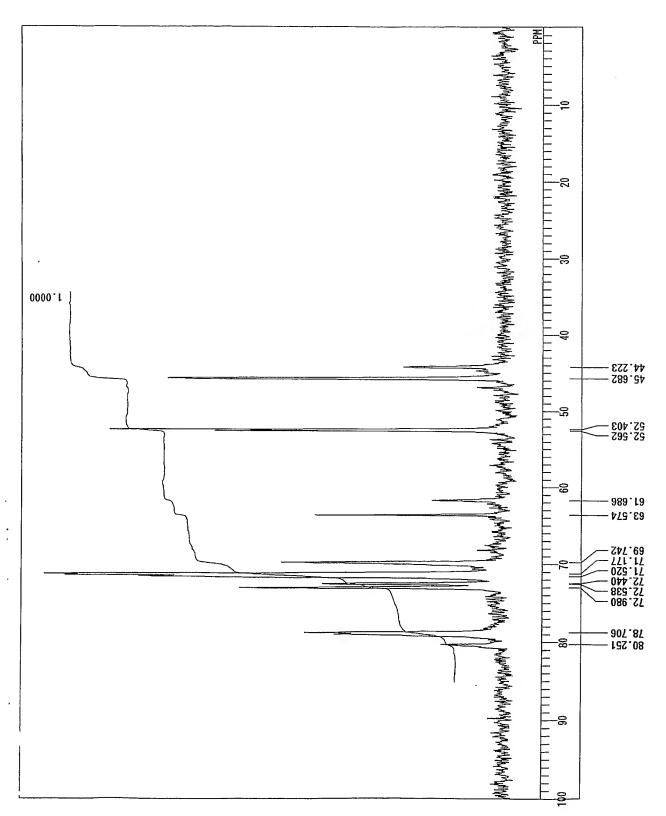
【書類名】図面 【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 陰極ドラムを用いた電解銅箔製造における粗面側(光沢面の反対側)の表面粗さの小さいロープロファイル電解銅箔を得ること、特にファインパターン化が可能であり、さらに伸びと抗張力に優れた電解銅箔を得ることを課題とする。また2層フレキシブル基板に均一にピンホールなく銅めっき可能な銅電解液を得ることを課題とする。

【解決手段】 1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物に水を付加反応させることにより得られる下記一般式(1)で記載される特定骨格を有する化合物を添加剤として含む銅電解液。

【化1】

$$\left(\begin{array}{cc}
CH_2 - CH \\
OH & OH
\end{array}\right)_n A \tag{1}$$

(一般式(1)中、Aはエポキシ化合物残基を、nは1以上の整数を表す。) 【選択図】 なし

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2005-016760

受付番号

5 0 5 0 0 1 2 6 5 0 8

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成17年 1月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成17年 1月25日

特願2005-016760

出願人履歴情報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日 [変更理由]

1999年 8月 2日 名称変更

() 住 所 氏 名

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

株式会社日鉱マテリアルズ